

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC997 U.S. PTO
09/884340
06/20/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 6月22日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-187185

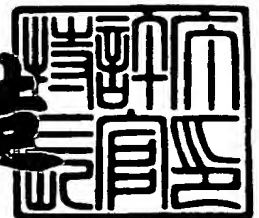
出 願 人
Applicant(s):

株式会社リケン

2001年 3月30日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3024533

【書類名】 特許願

【整理番号】 PRK1525

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/26
G01N 27/41

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市末広 4 - 1 4 - 1 株式会社リケン 熊谷
事業所内

【氏名】 国元 晃

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市末広 4 - 1 4 - 1 株式会社リケン 熊谷
事業所内

【氏名】 小野 敬

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市末広 4 - 1 4 - 1 株式会社リケン 熊谷
事業所内

【氏名】 長谷井 政治

【特許出願人】

【識別番号】 000139023

【氏名又は名称】 株式会社リケン

【代表者】 小口 邦彦

【代理人】

【識別番号】 100070518

【弁理士】

【氏名又は名称】 桑原 英明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001683

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0007721

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒素酸化物ガスセンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素イオン伝導性を有するジルコニア固体電解質により囲まれた内部空間からなるガス検知室と、

少なくとも前記内部空間内のジルコニア固体電解質上に設置された窒素酸化物および酸素に活性な NO_x 検知電極と、

当該 NO_x 検知電極と対をなす酸素に活性で被検ガスに活性でない参照電極と

前記ガス検知室内の固体電解質上に設けられた窒素酸化物および酸素に活性なアノード電極としての NO_x 変換電極と、

当該 NO_x 変換電極と対をなす前記ガス検知室の固体電解質外側に設置された酸素に活性なカソード電極とにより構成される NO_x 変換ポンプセルと、

当該 NO_x 変換ポンプセルに所定の電位を付与するための電圧印加手段と、

前記ガス検知室に連通し、ジルコニア固体電解質により囲まれ、被検ガス雰囲気に通ずるガス導入口を有するガス処理室と、

当該ガス処理室内のジルコニア固体電解質上に設けられた還元性ガスおよび酸素に活性な多孔質のアノード電極としての酸化触媒電極と、

当該酸化触媒電極と対をなす前記ガス検知室のジルコニア固体電解質外側に設置された酸素に活性なカソード電極とにより構成される酸化触媒ポンプセルと、
当該酸化触媒ポンプセルに所定の電位を付与するための電圧印加手段と、前記 NO_x 検知電極と参照電極との間の電位差を測定するための手段とにより構成され

被検ガス中の還元性ガスを酸化させた後、窒素酸化物の NO を NO_2 に変換しながら前記 NO_x 検知電極と参照電極との間の電位差を測定することにより被検ガス中の総 NO_x 濃度を検知することを特徴とする窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 2】 酸化触媒電極がガス処理室内に充填されるか、あるいはガス通路を該酸化電極で挟み込んだ構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 3】 酸素に活性で窒素酸化物に不活性である参照電極が前記ガス検知室内に設置されていることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 4】 酸素に活性である参照電極が前記ガス検知室を構成するジルコニア固体電解質を挟んで当該ガス検知室外の大気にのみ通じるダクト内に設置され、酸素にのみ活性な酸素検知極を前記ガス検知室内に設置し、前記参照電極と NO_x検知電極との間の電位差と前記参照電極と酸素検知電極との間の電位差から総 NO_x濃度を補正して検知することを特徴とする請求項 1 あるいは 2 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 5】 前記記載の還元性ガスが炭化水素ガス、CO、H₂であることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 6】 少なくともガス検知室内の酸素濃度が 1 vol% 以上となるようにガス導入孔およびガス処理室のガス拡散抵抗を設定してあることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 7】 触媒電極ポンプセルのカソードとしての対極が大気にのみ連通するダクト内に形成されていることを特徴とする請求項 3 あるいは 4 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 8】 触媒電極ポンプセルのカソードとしての対極が少なくとも被検ガスに連通するように形成されていることを特徴とする請求項 3 あるいは 4 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 9】 触媒電極ポンプセルのカソードとしての対極が被検ガス雰囲気中に直接曝されるように形成され、当該触媒電極用対極を被検ガス中の酸素濃度測定用検知極として兼用し、大気雰囲気に連通する前記参照電極あるいは NO_x変換電極用対極との間の電位差により被検ガス中の酸素濃度および総 NO_x濃度を同時に検知することを特徴とする請求項 3 あるいは 4 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 10】 ガス処理室に形成される一つ以上のガス導入孔がガス処理室上面あるいは下面に形成されており、当該ガス導入孔を覆うように多孔質層が形成されていることを特徴とする請求項 3 あるいは 4 に記載の窒素酸化物ガスセ

ンサ。

【請求項 1 1】 触媒電極が酸素イオン伝導性の固体電解質と少なくとも Pt、Pd、Ir、Au、Rh のいずれかか、あるいはこれらの合金により構成されていることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 1 2】 触媒電極が酸素イオン伝導性の固体電解質と還元性ガスに活性な金属酸化物とで構成されるか、または当該金属酸化物電極に Pt、Pd、Ir、Au、Rh のいずれかか、あるいはこれらの合金が添加されていることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 1 3】 触媒電極中に添加される酸素イオン伝導性の固体電解質が触媒電極の体積に対して 20～50 vol%であることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 1 4】 ガス処理室に充填される場合の触媒電極の多孔度が 10～40%であることを特徴とする請求項 2 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 1 5】 触媒電極ポンプセルに印加される駆動電圧が 0.1～0.8 V の範囲であることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 1 6】 触媒電極が被検ガスの流れ方向に沿って設けた 1 つ以上の狭路を有する請求項 1 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【請求項 1 7】 狭路の総断面積 S と狭路の長 L との比 (S/L) で定義される拡散抵抗が 0.001～0.1 である請求項 1 6 に記載の窒素酸化物ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒素酸化物ガス、特に燃焼排ガス中の窒素酸化物濃度を検知する窒素酸化物ガスセンサ、あるいはそれと同時に被検ガス中の酸素濃度を検知する複合ガスセンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、自動車などのエンジン排ガス中に直接挿入して連続測定が行える全固体型ガスセンサが注目され、これらの研究開発について近年多くの報告がなされている。本発明者らも、既に排気ガス中の総 NO_x 濃度をリアルタイムに測定することができる、混成電位式の NO_x センサを提案している。

たとえば、特開平 1 1 - 2 3 5 2 6 号公報では、ジルコニア固体電解質にて形成された内部空間からなるガス検知室内に混成電位式の NO_x 検知電極を設置し、同じ測定室内にそれと対面するように NO_x 変換電極（酸素ポンプセル）が設置されている。すなわち、排ガス中の NO_x （ NO および NO_2 ）を NO_2 単体ガスに電気化学的に変換し、 NO_x 検知極で総 NO_x 濃度としての NO_2 濃度を検知するものである。

特開平 1 1 - 2 3 5 2 6 号公報の例では、測定室内の NO_x を NO_2 に変換するための NO_x 変換ポンプセルと缶室内の酸素濃度を調節するための酸素ポンプセルが設置されている。また、前述した NO_x 検知極の参照極および缶室内の酸素濃度を測定するための酸素検知極が測定室内に設置されている。同一雰囲気中の酸素濃度に起因する酸素検知極の電位を NO_x 検知極の基準電位とすることにより、ガス検知室内の酸素濃度が変動しても NO_x センサの出力が影響を受け難いセンサ構成をとっている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、例えば自動車排ガス中では、測定しようとする NO_x 濃度の検知精度に影響を与える可能性の高い炭化水素ガス（ HC ）や CO 等の干渉ガスが同時に存在する。そのため、従来センサ素子では検知室内の酸素濃度を高い濃度に維持するため、 NO_x 検知室の前段に酸素ポンプセルを設置し、検知室内に酸素を供給すると同時に当該酸素ポンプ電極（アノード極）表面で HC 等を酸化除去しようとしていた。

すなわち、検知室前段に設置される酸素ポンプ電極の触媒効果および測定室を形成しているジルコニア固体電解質等の触媒効果により測定室内に進入する HC 、 CO 等の干渉性ガスを酸化させ、 NO_x 検知に影響を与えない H_2O や CO_2 に変換するものである。

【 0 0 0 4 】

ところが、特開平 1 1 - 2 3 5 2 6 号公報のような従来方法では、被検ガス中の H C 濃度が高くなり過ぎると前述の触媒効果による酸化除去が困難となってくる。

すなわち、酸化除去しきれない残存 H C が検知室後段にある N O x 検知電極に触れてしまい、そのため N O₂ 検知出力と逆向きの出力を与えてしまう。従って、このような不十分な H C 除去は総 N O x 濃度を不正確にしてしまう恐れが高い。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

従来のセンサ構成あるいは構造においては、前述のように、検知室内の酸素濃度を高く維持しても、酸素ポンプ電極あるいはジルコニア固体電解質等の触媒効果だけでは十分に被検ガス中の H C 等の還元性ガスを酸化除去することができない。そのため、被検ガス中に H C 等の還元性ガスが多量に存在する場合は、総 N O x 濃度を正確に測定できないという問題があった。

すなわち、高濃度の H C 等の還元性ガスが被検ガス中に共存していても、総 N O x 濃度を正確に測定するための手段が望まれていた。それ故に、該手段を新たに開発することを本発明の解決すべき課題とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、このような課題に鑑みて、以下のような手段をもって解決することを提案する。すなわち、酸素イオン伝導性を有するジルコニア固体電解質により囲まれた内部空間からなるガス検知室と、少なくとも前記内部空間内のジルコニア固体電解質上に設置された窒素酸化物および酸素に活性な N O x 検知電極と、当該 N O x 検知電極と対をなす酸素に活性で被検ガスに活性でない参照電極と、前記ガス検知室内の固体電解質上に設けられた窒素酸化物および酸素に活性なアノード電極としての N O x 変換電極と、当該 N O x 変換電極と対をなす前記ガス検知室の固体電解質外側に設置された酸素に活性なカソード電極とにより構成される N O x 変換ポンプセルと、当該 N O x 変換ポンプセルに所定の電位を付与するための電圧印加手段と、前記ガス検知室に連通し、ジルコニア固体電解質により囲

まれ、被検ガス雰囲気に通ずるガス導入口を有するガス処理室と、当該ガス処理室内のジルコニア固体電解質上に設けられた還元性ガスおよび酸素に活性な多孔質のアノード電極としての酸化触媒電極と、当該酸化触媒電極と対をなす前記ガス検知室のジルコニア固体電解質外側に設置された酸素に活性なカソード電極とにより構成される酸化触媒ポンプセルと、当該酸化触媒ポンプセルに所定の電位を付与するための電圧印加手段と前記 NO_x 検知電極と参照電極との間の電位差を測定するための手段とにより構成され、被検ガス中の還元性ガスを酸化させた後、窒素酸化物の NO を NO_2 に変換しながら前記 NO_x 検知電極と参照電極との間の電位差を測定することにより被検ガス中の総 NO_x 濃度を検知することを特徴とする窒素酸化物ガスセンサをもって解決手段とするものである。

さらには、前述のセンサ構成において、酸化触媒電極がガス処理室内に充填されるか、あるいはガス通路を酸化電極で挟み込んだ構造とすることにより、高濃度の還元性ガスを確実に酸化除去することが可能となる。

【0007】

本発明の構成においては、酸素に活性で窒素酸化物に不活性である参照電極が前記ガス検知室内に設置されている構造が適用されるか、あるいは、酸素に活性である参照電極が前記ガス検知室を構成するジルコニア固体電解質を挟んで当該ガス検知室外の大気にのみ通じるダクト内に設置され、酸素にのみ活性な酸素検知電極を前記ガス検知室に設置する構造が適用される。

前者の場合には、 NO_x 検知室内の酸素濃度が変動しても、 NO_x 出力に影響が生じ難い利点がある。後者の場合には、参照電極と NO_x 検知電極との間の電位差と、参照電極と酸素検知電極との間の電位差から総 NO_x 濃度を補正して正確に総 NO_x 濃度を検知することができる。

【0008】

本発明の対象となる前述の還元性ガスは、主に炭化水素ガス（ HC ）、一酸化炭素ガス（ CO ）、水素（ H_2 ）であり、特に HC を酸化除去の対象とすることで本発明の効果が甚大となる。また、そのためには少なくともガス検知室内の酸素濃度が1 vol%以上となるようにガス導入孔およびガス処理室のガス拡散抵抗を設定することが必要である。

【 0 0 0 9 】

本発明の構成における酸素供給方法に関しては、触媒電極ポンプセルのカソードとしての対極を大気にのみ連通するダクト内に形成するか、少なくとも被検ガスに連通する部位に形成する方式が提案される。

さらに、後者の場合には、触媒電極ポンプセルのカソードとしての対極を被検ガス雰囲気に直接曝されるように形成し、触媒電極用対極を被検ガス中の酸素濃度測定用検知極として兼用し、大気雰囲気に連通する前記参照電極あるいは NO_x 変換電極用対極との間の電位差により被検ガス中の酸素濃度および総 NO_x 濃度を同時に検知することができる。

【 0 0 1 0 】

一方、本発明のセンサ構成において、ガス処理室に形成される一つ以上のガス導入孔がガス処理室上面あるいは下面に形成し、当該ガス導入孔を覆うように多孔質層を設置することで、車などの燃焼排ガス中においても長期的に安定して総 NO_x 濃度を測定することができる。

【 0 0 1 1 】

本発明の触媒電極においては、当該電極の構成材料が酸素イオン伝導性の固体電解質と少なくとも Pt 、 Pd 、 Ir 、 Au 、 Rh のいずれか、あるいはこれらの合金により構成される。また、触媒電極が酸素イオン伝導性の固体電解質と還元性ガスに活性な金属酸化物とで構成されるか、または当該金属酸化物電極に Pt 、 Pd 、 Ir 、 Au 、 Rh のいずれか、あるいはこれらの合金が添加されていることにより高い効果が得られる。

【 0 0 1 2 】

さらに、当該触媒電極中に添加される酸素イオン伝導性の固体電解質が触媒電極の体積に対して $10 \sim 40 \text{ vol}\%$ とすることで触媒電極の効率が高まる。また、触媒電極がガス処理室に充填される場合には、当該触媒電極の多孔度を $20 \sim 50 \text{ vol}\%$ とすることで高い効果が得られる。さらに、触媒電極ポンプセルに印加される駆動電圧を $0.1 \sim 0.8 \text{ V}$ の範囲とすることで良好な還元性ガスの酸化除去が行える。

【 0 0 1 3 】

本発明において用いられる酸化触媒電極と従来の電極との差異の主な点を列記してみる。

1. 本発明の触媒電極は、従来電極に比べて、還元性ガス、とりわけHC（CO，H₂）に活性をもつ電極材料を用いて、アノード電極に電圧を印加することで電気化学的にHC等を酸化させる。従来は、酸素ポンプ電極を用いていたとしても、大半は雰囲気中の酸素による触媒酸化が主であった。

2. 本発明は、電気化学的な電極表面（膜内部）サイトでのHCの酸化反応であるため、測定雰囲気に酸素がまったくなくてもHC酸化能力が大きい。

3. 本発明は、膜表面で反応させるため、被検ガスはできるだけ電極膜中を通過する構造とするため、多孔質電極が必須である。それも電極のあらゆるサイトに3相界面を形成する必要があるので、ジルコニア固体電解質を多く含み、均一に分散しており、かつ固体電解質同士が導通があることが望ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の好ましい実施形態のセンサ断面構造を図1から図6に示す。図1と図2は最も基本となるセンサ構成例を示す。

図1では、酸素イオン伝導体であるジルコニア固体電解質30によって囲まれた内部空間（ガス検知室）2内にNO_x検知電極5が設置されている。また、検知電極5と対向するようにNO_x変換ポンプセルのNO_x変換電極（アノード電極）13がガス検知室2に配置され、NO_x変換電極13と対になるNO_x変換電極用対極（カソード電極）14が、大気中に通じる大気導入ダクト21に配置されている構造である。

NO_x検知電極5と対になる参照電極6は、NO_x検知電極5と同一の雰囲気に設置することにより、ガス検知室内の酸素濃度の変動しても正確にNO_x濃度が検知できる構造としている。

【0015】

このガス検知室の前段にガス処理室3を設置するとともに、HC等の還元性ガスに活性を有する多孔質電極11を当該ガス処理室に充填するか、あるいは多孔質電極11中にガス通路を形成し、還元性ガスが含まれる被検ガスが多孔質電極

11と確実に接触しながらガス検知室2に流入する。このとき、被検ガス中に含まれる還元性ガスが前記酸化触媒電極11上で電気化学的に強制酸化される。外部電源31により、この酸化触媒ポンプセル11, 12に印加される電圧は、電気化学的な酸化電流が効率よく得られる範囲に設定される。

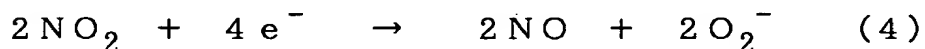
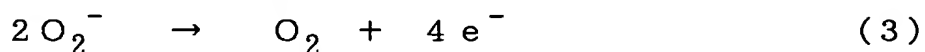
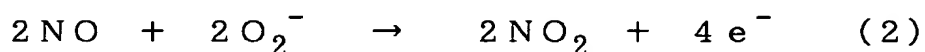
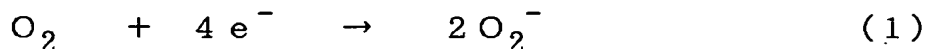
図1に示すセンサ構造においては、NO_x変換ポンプセルおよび酸化触媒ポンプセルの対極（カソード電極）12, 14は、大気導入ダクト21に個別に設置されているが、図3に示すように、これらを一つの電極としてもよい。本構造例では、少なくとも検知電極5、参照電極6、酸化触媒ポンプセル11, 12、NO_x変換ポンプセル13, 14が形成されている基板が酸素イオン伝導体の固体電解質であることを必要とするが、製造時の焼成工程の素子焼結歪みを低減する上で、他の基板も同じ固体電解質であることが望ましい。

【0016】

図1のセンサ構造において被検ガス中の総NO_x濃度を検知するため、NO_x変換ポンプのアノード電極13とカソード電極14との間に外部電源32により所定の直流電圧を印加する。検知電極5はガス検知室2内に設置されることが必要である。

本発明における検知電極は、混成電位型の検知電極が使用される。混成電位式の検知電極は、電極上で生じる2種以上の電極反応に起因して得られる電極電位である。例えば、窒素酸化物のNO検知の場合は、(1)および(2)式、NO₂検知の場合は(3)および(4)式からなる電極反応が生じる。すなわち、NO検知の場合とNO₂検知の場合とでは反応方向が逆であり、出力電位が相反する。

【0017】



【0018】

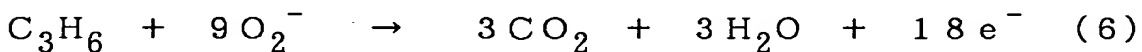
したがって、NOとNO₂が共存する場合には、出力が相殺され総NO_x濃度を

検知することができない。

【 0 0 1 9 】

そのため本発明センサにおいては、被検ガス中のNOを前記変換ポンプセルにて電気化学的にNO₂に強制変換させ、総NO_x濃度をNO₂濃度にて検出する。しかしながら、従来のNO_xセンサにおいては、除去されずに残ったHC等がガス検知室にNO_xと同時に流入し、NO_x検知電極上で混成電位として検知されてしまう場合がある。このときの電極反応は、例えばプロピレン (C₃H₆) を例として、同様に (5), (6) 式で示され、NO検知と同様な出力方向となる。すなわち、HCが共存する場合には、NO₂検知 (総NO_x濃度) の出力が減少してしまうことが分かる。

【 0 0 2 0 】



【 0 0 2 1 】

そのため本発明センサにおいては、ガス検知室の前段にガス処理室を設け、還元性ガスに活性な多孔質電極 11 を設置し、活性酸素を触媒電極に供給し、電気化学的に完全に酸化除去することで対策するものである。すなわち、酸化触媒電極 11 上で、反応 (6) を強制的に生じさせ、ガス検知室 2 内にHCが流入しないようにする。

【 0 0 2 2 】

NO_x検知の出力はNO_x検知電極 5 と参照電極 6 との間の電極電位差を例えば電位差計 36 により測定する。参照電極 6 は前述の理由から、NO_xに対して電極反応が生じなければNO_x検知電極 5 と参照電極 6 との間の電位差が生ずる。そのことから、参照電極は例えばNO_xに活性を有しない電極材料からなるか、あるいはNO_xに曝されない構造にあるかのどちらかを満足させればよい。

参照電極 6 がNO_xに活性を持たず、酸素に活性を有する場合には図 1 のようにガス検知室 2 内にNO_x検知極 5 と同じ雰囲気中に設置することができる。このような構造では、たとえガス検知室 2 内の酸素濃度が変動しても、検知電極 5 と参照電極 6 の酸素活性を同等にすれば、センサ出力の酸素濃度依存性を極めて

小さくすることができる。このセンサ構造は、他の濃淡起電力式の検知方式では、全く不可能な方式であることは言うまでもない。

【0023】

一方、図2に示すように、ガス検知室2内に O_2 検知電極7を設置し、大気基準ダクト21内に設置した参照電極との間の電位差を用いて、同様に得られる NO_x 検知電極5と参照電極6との間の電位差計35により検出される電圧出力とを組み合わせることで NO_x 出力を補正することにより、センサの検出精度を改善することができる。すなわち、 NO_x 検知電極5の酸素分圧依存性と O_2 検知電極7の酸素分圧依存性が多少異なっているとしても、適当な係数を検出回路に設定することにより、被検ガス雰囲気中の酸素濃度が大きく変動しても、ほとんどその依存性をなくすることができる。

さらには、図2～図6に示すように、 O_2 検知電極7と参照電極6との間の出力を用いて、ガス検知室2内の酸素分圧を直接測定して、別途構成される酸素ポンプセル（図示せず）の駆動電圧を制御し、ガス検知室内の酸素濃度制御を行うことも可能である。尚、20はヒーターを示す。

【0024】

図1から図3の例において、ガス検知室2内にはガス導入口1を通して被検ガスが拡散流入する。例えば、自動車等の燃焼排ガス中の NO_x 濃度を検知する場合、 NO_x には NO と NO_2 とが同時に存在する他に、炭化水素ガス（HC）や CO 、 CO_2 、 H_2O 等の他ガスも共存する。このなかで、 NO_x の総濃度を正確に検知するには、センサ出力に影響を与える他ガスの排除と NO あるいは NO_2 へ単ガスに変換することが必要である。そのため、前述のごとく酸化触媒電極11によりHC等の還元性ガスを活性酸素により強制酸化し、 NO_x 変換電極13により NO_2 へ単ガスに変換している。このようなガス変換処理機構を用いて総 NO_x 濃度を検知するためには、ガス検知室2内の酸素濃度を1 vol%以上に設定することが必要である。好ましくは、5%以上となるように設定すると、さらに高濃度の還元性ガスを酸化除去することが可能となる。

【0025】

しかしながら、自動車のガソリンエンジン等の排ガス中では、燃焼空気量が不

足な領域（燃料リッチ領域）においても排ガス中のHC、CO等の還元性ガスを除去しなくてはならない。このため、ガス処理室3に設置される酸化触媒電極11においては、雰囲気中の酸素が存在しなくてもHC等を酸化できることが必要である。

すなわち、単なる触媒体を充填するなどのように単に触媒活性を有する酸化除去機能を有していても、例えば前述のリッチ雰囲気下では還元性ガスを酸化除去することができない。

一方、本発明の酸化触媒電極11では、活性酸素を連続的に触媒電極上に供給する方式であるため、たとえ酸素の存在しない雰囲気下であっても、酸化電極間に被検ガスを通過させることで還元性ガスを酸化除去することが可能となる。

【0026】

本発明の別の構造例を図4から図6を順次用いて説明する。図4のセンサ構造例では、ガス処理室内に設置される酸化触媒電極11の間にガス拡散通路としての1つ以上の狭路を設けた構造である。図4の例では、ガス処理室の上下面に設けた2つの酸化触媒電極11で狭路を形成してある。この場合には触媒電極が特に多孔質である必要はないが、性能上多孔質であることが望ましい。

【0027】

また図11と図12とにより示されるように、酸化触媒電極の面内にセンサ長手方向に沿って、一つ以上のスリット状の狭路15を設置してもよい。これらの狭路の総断面積Sと拡散長Lとの比(S/L)は、0.001~0.1、好ましくは0.005~0.05とすることでHC還元性ガスに対して良好な酸化除去が可能となる。また、本構造例のように、この場合の触媒電極用リード16は、前記スリット状の狭路を塞がないようにガス導入口の前方に配置することが望ましい。これにより、たとえリード16が緻密質であっても、ガス拡散導入を阻害することなく、触媒電極11の全領域を効率よく駆動することができる。

【0028】

図5は本発明の別のセンサ構造を示す一例である。この構造はガス処理室に通じるガス導入口1が、ガス処理室3の底面に配置されたものである。図5の例ではジルコニア固体電解質基板30'にガス導入口としての複数のスルーホールが

形成されている例である。しかしながら、特にこのスルーホールに限定されるものではない。すなわち、ガス導入口 1 に相当する多孔質基板あるいは多孔質の厚膜であっても構わない。さらに、ガス導入口 1 を覆うように保護層 23 を形成することが好ましい。勿論、この保護層は多孔質層からなるもので、特に固体電解質とする必要はない。

本センサ構造を用いることにより、ガス導入口のガス拡散抵抗を小さくすることができ、本発明の触媒電極を設置することで増大するガス拡散抵抗を低減することができる。すなわち、ガス拡散抵抗が大き過ぎるとガス応答速度が増加するが、本構造のガス導入方法を採用することで応答性を大きく改善できる。

【0029】

図 6 は酸化触媒電極 11 の対極（カソード電極）12 を被検ガス雰囲気に通じる O_2 ダクト内に設置した本発明センサの構造を示すものである。この構造を有するセンサでは、排ガス中の H_2O や CO_2 を電気化学的に分解し、その際に発生する酸素イオンを用いて、酸化触媒電極に活性酸素を供給するものである。この方式においては、たとえ被検ガス雰囲気中に酸素が存在しない場合においても酸化触媒電極に酸素を安定して供給し続けることが可能である。

すなわち、図 1 から図 5 の例では、大気導入ダクト 21 から変換電極用の酸素供給と酸化触媒電極用の酸素供給量が必要である。そのため、場合によっては必要な酸素供給量が多い場合には、大気導入ダクト 21 の拡散抵抗が大きくなりすぎ拡散律速となってしまう場合がある。この場合には、 NO_x 変換電極 13 あるいは酸化触媒電極 12 の電極電位に過電圧が生じる恐れがある。この場合には、変換性能が不安定になり、正確な NO_x 検知が行えなくなる。図 6 のセンサ構造とすることで安定した、 NO_x 検知が可能となる。

【0030】

前述のような本発明センサを得るために、通常以下のような作製方法にて提供される。前述のような内部空間や大気ダクトを有するセンサ構造体は、通常ジルコニアのグリーンシートを積層圧着し、脱脂後 $1400^{\circ}C$ 前後で焼成することで得られる。ジルコニア (ZrO_2) のグリーンシートは酸素イオン伝導性を付与するために、通常 3～8 モルのイットリア (Y_2O_3) が同時に添加されている。

このグリーンシートの一般的な作製方法は所定量のイットリア添加されたジルコニア粉を有機結合剤、例えばPVA等と可塑剤および有機溶剤とでボールミル混合を行う。

この際、粉末粒子の分散をよくするために、分散剤を添加することもある。このようにして得られたジルコニアのスラリーを、ドクターブレードを用いたシート成形機でPETフィルム上に数100 μ mの厚みに成形する。これを乾燥させ溶剤を蒸発させると、非常に柔軟性に富んで、且つ加温しながらシート同士を圧着することにより相互に強く接着することができる。このグリーン積層体中に内部空間を形成するためには、グリーンシート中の有機結合剤が酸化除去される脱脂温度以下で昇華してくれるテオブロミン等を充填することで形成が可能である。

【0031】

本発明で使用するNO_x検知電極材料は、前述のNO_xあるいは酸素に対する活性を満足する必要がある以外には特に限定されない。但し、高温で焼成するために、化学的な安定性は必要である。検知電極には、金属酸化物であるNiCr₂O₄、MnCr₂O₄、FeCr₂O₄、Cr₂O₃、NiO等を用いることができる。また、貴金属系では、Rh、Ir、Pt-Rh合金、Pt-Ir-Rh合金等を用いることができる。これらは、電極材料粉と有機バインダおよび有機溶剤とを混練してペーストにし、スクリーン印刷法等でジルコニアグリーンシート上に塗布される。

【0032】

本発明で使用する酸素ポンプ電極の材料は、少なくとも酸素に活性であることが必要である。酸化触媒ポンプセルのアノード電極（酸化触媒電極11）は、酸素および還元性ガスに活性であることが必要であり、特にHCに活性が高いものが望ましい。

またNO_x変換ポンプセルのアノード電極（NO_x変換電極13）は、酸素とNO_xの両方に活性を持つことが必要である。酸化触媒ポンプセルおよびNO_x変換ポンプセルのカソード電極（12，14）には、通常Ptが用いられる。変換ポンプのアノード電極には、Pt-Rh合金、Pt-Ru合金、Rh等の貴金属系

を用いることが高いイオン電流を得るのに適している。これらの電極には、活性点を増やす目的で固体電解質が分散添加される。

【0033】

酸化触媒電極11の材料としては、特にHCに対して活性の高いPt、Pd、Ir、Au、Rhのいずれかか、あるいはこれらの合金を用いると良好な性能が得られる。また、前述のように活性点（固体電解質との三相界面）を増やすことと、多孔質膜とすることを目的に固体電解質を分散添加する方法が用いられる。特に、多孔化する場合には、例えばジルコニア固定電解質粉を一旦低温で仮焼し、それを粉砕し粒度調整を行ってから、電極ペーストに添加すればよい。

本発明のガス処理室に触媒電極を充填する方式では、多孔度が10～50vol%、好ましくは20～40vol%とすることで良好な性能が得られる。多孔度が10vol%より小さいとガス応答性が低下し、50vol%以上だと酸化除去効率が低下する。また適切な多孔度と酸化除去性能を得るためには、触媒電極膜中に固体電解質が10～40vol%分散添加するとよい。添加量が10vol%以下では、三相界面があまり増加せず、逆に40vol%以上では酸化触媒電極中の電気伝導性が低下する。ここでいう電気伝導性の低下とは、酸化電極を構成するPt等の触媒粒子が電氣的に孤立した状態を意味し、電気化学的な動作ができなくなるため酸化除去効率が低下する。すなわち、本発明の酸化触媒電極に添加されるジルコニア等の固体電解質は粒子どうしで網目状に連続し、かつ固体電解質基板にも連続している状態が最も好ましい。

【0034】

また、酸化触媒電極膜を構成する材料は、還元性ガスに活性が高い金属酸化物であってもよい。金属酸化物としては、NiO、Cr₂O₃、WO₃、NiCr₂O₄、IrO₂、PdO、RhO₂等を用いるとよい。また、通常これらの金属酸化物では電気伝導性が低いため、前述のPt、Pd、Ir、Au、Rhあるいはこれらの合金を同時に添加すると大きなポンプ電流が得られる。あるいは、これらの金属触媒電極と金属酸化物電極の積層としてもよい。

【0035】

本発明電極の駆動電圧としては、0.1～0.8Vが設定される。設定電圧が

低すぎても、高すぎても酸化除去能力が低くなる。すなわち、酸化触媒電極の印加電圧としては、0.1～0.8 V、好ましくは0.3～0.5 Vに設定するとよい。

また、図3に示すように、カソード電極と兼用し、駆動電源もNO_x変換ポンプセルと同一とする場合には、NO_x変換ポンプセル電圧と同一とすることで構成が可能となる。この場合には、NO_x変換効率と酸化触媒除去効率の総合性能からポンプセル電圧を決定するとよい。

【0036】

【実施例】

以下に、実施例を示し更に詳細な説明を行うが、本発明はこれら実施例に限定されるものでなく、その発明の思想を同一とするものを全て含むことは言うまでもない。

【0037】

(実施例1)

図1に示すセンサ構造のNO_xセンササンプルを次のようにして作製した。まず、イットリア6 mol%添加のジルコニアのグリーンシートを前述の方法で準備した。このジルコニアグリーンシートの厚みは約200 μmとした。これをセンサ基板の焼成前サイズに切断し、内部空間や大気ダクトを形成する部位には、窓開け加工を同時に行った。これら切断加工されたグリーンシートにそれぞれ構成される電極、リード導体、ヒーター等をスクリーン印刷機にて印刷形成した。

【0038】

酸化触媒ポンプおよびNO_x変換ポンプのカソード電極12、14、参照電極6、ヒーター20の各印刷材料にはPtペーストを用いた。

酸化触媒ポンプのアノード電極11にはPt-Pd(5wt%)合金ペーストを用いた。但し、Pt-Pd(5wt%)合金ペーストにはジルコニア固体電解質粉末を焼成後の電極体積比で約20 vol%の占有率となるように添加して電極多孔度を調整した。

NO_x検知電極5にはNiCr₂O₄の酸化物ペーストを用いた。このように印刷形成がなされた各グリーンシートを図1の積層状態になるようにPt線をリ-

ド部に挿入しながら順次重ね合わせ、温水中で静水圧プレスによるラミネートを行った。この積層体を約 6 0 0 °C で脱脂を行い、引き続いて 1 4 0 0 °C の高温雰囲気中で焼成を行った。

【 0 0 3 9 】

このように作製されたセンササンプルを測定用のホルダーにセットし、図 1 に示される測定回路および制御回路に接続してセンサ特性を評価した。すなわち、酸化触媒電極 1 1 とその対極 1 2 の間には直流定電圧源 3 1 を接続し、電極 1 2 を負極（カソード）、電極 1 1 を正極（アノード）として 0. 4 V の定電圧を印加した。一方、NO_x変換電極 1 3 とその対極の間には直流電源 3 2 を接続し、電極 1 4 を負極（カソード）、電極 1 3 を正極（アノード）として 0. 5 V の定電圧を印加した。

また、同時に NO_x検知電極 5 と参照電極 6 との間に入力インピーダンス 1 0 MΩ 以上の電位差計 3 6 を接続した。図 1 中に図示してないが、電極 1 3 と電極 1 4 間のジルコニア基板のバルクインピーダンスを測定する回路を並列に接続し、センサ温度信号を取り出し、ヒーター基板からの 2 本のリード線間に接続されている温度制御回路に接続し、センサ温度が 6 5 0 °C になるように制御した。

【 0 0 4 0 】

このとき、測定ガスとして NO 1 0 0 ppm と酸素、水蒸気および炭化水素ガスとして C₃H₆（プロピレン）5 0 0 0 ppm との混合ガス（残りは窒素）を用いて NO に対するセンサ出力を測定した。測定ガスの酸素濃度は、0 ～ 2 0 vol% とし、水蒸気濃度を 1 0 vol% 一定とした。このとき、NO 1 0 0 ppm に対するセンサ出力の酸素濃度依存性を図 7 に示す。

比較例として前記触媒電極が組み込まれていないサンプル A とガス処理室に Pt-Pa（5 wt%）合金を単なる触媒として設置したサンプル B を同時に準備した。結果を同じく図 7 に示す。

【 0 0 4 1 】

ここで明らかなように、測定ガス中の酸素濃度がゼロであっても、本実施例サンプル（図中 印）では、ほぼ一定なセンサ出力が得られることが分かる。すなわち、測定ガス中に酸素が存在しない状態においても、本実施例のサンプルにお

いては、一定の NO_x 出力が得られることが分かる。

すなわち、本発明のセンサ構造により、測定ガス中の C_3H_6 （プロピレン）は酸化除去されていることがわかる。一方、比較例 A（図中○印）、比較例 B（図中□印）においては測定ガス中の酸素濃度が 1 % 以下において、 C_3H_6 （プロピレン）の濃度が増えるほど NO_x 出力が低下する。すなわち、従来サンプルにおいては測定ガス中の C_3H_6 （プロピレン）除去が完全でないことがわかる。

【0042】

（実施例 2）

実施例 1 で用いたセンササンプルを同条件で、酸化触媒ポンプの駆動電圧のみを 0 ～ 0.9 V の間で変えて評価を行った。すなわち、実施例 1 で明らかになった、酸化触媒電極の電気化学的効果の電圧依存性を調べた。但し、測定ガス中の酸素濃度は 0 % と 5 % とした。

一方、酸化触媒電極の HC 酸化性能を評価するために、酸化触媒ポンプの HC 酸化電流のセル電圧依存性も別途評価した。HC 酸化電流は HC の存在しないときのベース電流値と、HC が存在したときの差とする。すなわち、酸化電流が大きいほど還元性ガスの酸化除去性能が大きいことになる。結果を図 8 と図 9 に示す。

【0043】

図 8 および図 9 中の●印データは酸素濃度 0 %、○印データは酸素濃度 5 % を示す。これより、酸化触媒電極の酸化電流、すなわち酸化除去能はセル電圧依存性を有することが明かである。また、酸化除去能は酸化電流と顕著に関連することがわかる。これより、酸化触媒電圧としては、0.1 ～ 0.8 V、好ましくは 0.2 ～ 0.7 V、さらに好ましくは 0.3 ～ 0.6 V とすることで、完全なリッチ雰囲気下においても、十分に高濃度の HC を酸化除去することが可能となる。

【0044】

（実施例 3）

実施例 2 で用いたセンササンプルを用いて、酸化触媒ポンプの酸化電流と測定ガス中の酸素濃度との関係を調べた。プロピレンの濃度を 1000 ppm（図中

印)、2000 ppm (図中○印)、5000 ppm (図中■印)と変えてある。また、触媒電極ポンプセルの駆動電圧は0.5 Vとした。その他の測定条件は実施例2と同様である。結果を図10に示す。

これより、プロピレン濃度が高いほど、酸化電流が大きくなる。また、測定ガス中の酸素濃度が低いほど酸化電流が大きくなる。特に酸素濃度1%以下においては、急激に酸化電流が増大していることがわかる。すなわち、低濃度酸素の測定ガス中でも、酸化触媒電極の酸化除去能が確保できていることが、ここからも確認された。

【0045】

(実施例4)

実施例1と同様にして図3および図5の構造のセンササンプルを作製した。但し、本実施例においては酸化触媒電極の材料を表1に示すものを各種作製した。これらのサンプルを用いて、各センサ構造におけるNO_x出力に及ぼす酸化触媒電極材料の影響を調査した。但し、測定ガスの酸素濃度を0 vol%とし、炭化水素ガスとしてC₃H₈ (プロパン) 5000 ppmの有無による感度比を調べた。

結果を表1にまとめて示す。いずれも、高い感度比 (C₃H₈共存時の感度 / C₃H₈非共存時の感度) を示すことがわかる。すなわち、実施例1での比較例のような感度低下は見られないことから、HCの酸化除去が完全に行われているものと判断できる。また、図5のセンサ構造における感度比の方が、図3におけるセンサ構造に比べ優れていることがわかる。

【0046】

【表 1】

触媒電極材料	図3のセンサ構造サンプル の NO(100ppm)に対する感度比	図5のセンサ構造サンプル の NO(100ppm)に対する感度比
Pt	0. 986	0. 992
Pd	0. 992	0. 993
Au	0. 973	0. 986
Ir	0. 984	0. 989
Rh	0. 975	0. 980
Pt-Pd(5wt%)	0. 990	0. 992
Pt-Au(5wt%)	0. 989	0. 990
Pt-Ir(5wt%)	0. 987	0. 990
Pt-Rh(5wt%)	0. 976	0. 981
Au-Pd(10wt%)	0. 982	0. 984
Ir-Au(10wt%)	0. 978	0. 983
Ir-Pd(5wt%)	0. 991	0. 994
Ir-Rh(5wt%)	0. 984	0. 984
NiO-Pt(10wt%)	0. 990	0. 993
Cr ₂ O ₃ -Pt(10wt%)	0. 989	0. 990
WO ₃ -Pt(10wt%)	0. 981	0. 988
NiCr ₂ O ₄ -Pt(10wt%)	0. 976	0. 984
IrO ₂ -Pt(10wt%)	0. 985	0. 988
PdO-Pt(10wt%)	0. 992	0. 993
RhO ₂ -Pt(10wt%)	0. 983	0. 986

【0 0 4 7】

(実施例 5)

図 5 に示すセンサ構造を有するサンプルを実施例 1 のようにして作製した。本実施例では、触媒電極の多孔度を調整するために、ジルコニア固体電解質の添加量を表 2 のように変えてサンプルを作製した。またその時の電極の空隙率を、試

験後サンプルを分解して調べた。これらの多孔度の異なるサンプルを用いて、共存する C_3H_8 (5 0 0 0 ppm) の NO_x 感度に及ぼす影響を調べた。結果を表 2 に示す。電極の多孔度で 9. 7 ~ 4 1. 0 vol%、好ましく 1 8. 4 ~ 4 1. 0 vol%とすることで、感度比および応答性を同時に満足することが分かる。またこの時の電極に添加する固体電解質は 1 0 ~ 4 0 vol%とするのが良い。

【 0 0 4 8 】

【表 2】

触媒電極の 多孔度(vol%)	ジルコニア 添加量(vol%)	NO(100ppm)に 対する感度比	応答速度
5.3	5	0.995	×
9.7	10	0.994	○
18.4	20	0.991	◎
31.6	30	0.988	◎
41.0	40	0.981	◎
48.5	50	0.953	◎

【 0 0 4 9 】

(実施例 6)

図 1 1 と図 1 2 に示すセンサ構造を有するサンプルを実施例 1 のようにして作製した。本実施例では、触媒電極に形成したガス導入用狭路 1 5 の拡散抵抗を調節するため、ガス導入用狭路 1 5 の断面積を表 3 に示すように変え調整した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて素子を切断し、実際の個々の狭路断面積を調査して、総断面積と拡散抵抗 (S/L) を計算した。これらの拡散抵抗の異なるサンプル素子を用いて、共存する C_3H_8 (5 0 0 0 ppm) の NO_x 感度に及ぼす影響を調べた。結果を表 3 に示す。ガス導入用狭路 1 5 の拡散抵抗は、0. 0 0 1 ~ 0. 1、好ましく 0. 0 0 5 ~ 0. 0 5 とすることで、感度比および応答性を同時に満足することが分かる。

【 0 0 5 0 】

【表 3】

ガス導入用狭路の 拡散抵抗(S/L)	NO(100ppm)に 対する感度比	応答速度
0.0006	0.992	×
0.0012	0.995	○
0.0032	0.992	○
0.0057	0.990	◎
0.019	0.992	◎
0.037	0.987	◎
0.053	0.980	◎
0.084	0.828	◎
0.109	0.762	◎

【0 0 5 1】

【発明の効果】

本発明によれば、ジルコニア固体電解質により囲まれたガス導入孔を有する内部空間内に設置されたNO_xおよび酸素に活性な検知電極と、酸素に活性でNO_xに活性でない参照極と、前記内部空間内の固体電解質上に設けられた1対のNO_x変換ポンプセルと、1対の酸化触媒ポンプセルにより構成されたガスセンサであって、当該酸化触媒ポンプセルのアノード電極を前記内部空間に連通するガス処理室に設置し、所定の電圧を印加することにより、被検ガス雰囲気中の還元性ガス、とりわけ炭化水素(HC)を電気化学的に酸化させることにより、被検ガス中に酸素ガスが存在しない状態であっても還元性ガスに影響されずに正確に総NO_x濃度を測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明センサの一例を示す断面構造図である。

【図 2】

本発明センサの一例を示す断面構造図である。

【図 3】

本発明センサの一例を示す断面構造図である。

【図 4】

本発明センサの一例を示す断面構造図である。

【図 5】

本発明センサの一例を示す断面構造図である。

【図 6】

本発明センサの一例を示す断面構造図である。

【図 7】

実施例 1 の結果を示すグラフ図である。

【図 8】

実施例 2 の結果を示すグラフ図である。

【図 9】

実施例 2 の結果を示すグラフ図である。

【図 1 0】

実施例 3 の結果を示すグラフ図である。

【図 1 1】

本発明センサの一例を示す上面構造図である。

【図 1 2】

本発明センサの一例を示す断面構造図である。

【符号の説明】

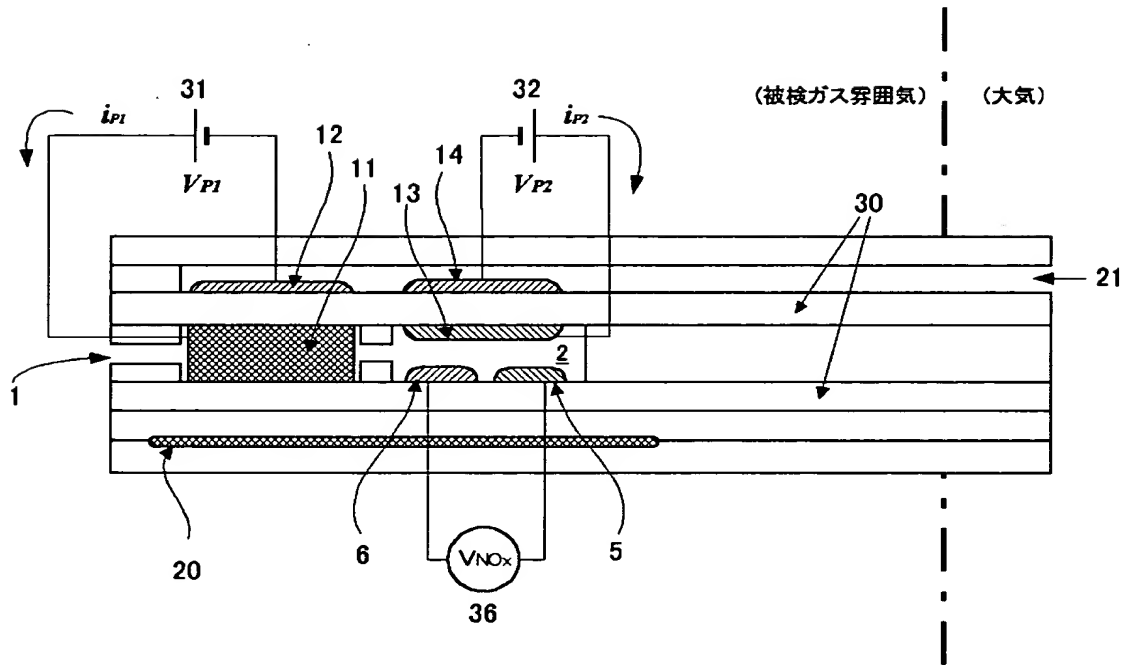
- 1 ガス導入口
- 2 ガス検知室
- 3 ガス処理室
- 5 NO_x検知電極
- 6 参照電極
- 7 O₂検知極
- 1 1 酸化触媒電極（アノード極）
- 1 2 酸化触媒電極用対極（カソード極）

- 1 3 NO_x変換電極（アノード極）
- 1 4 NO_x変換電極用対極（カソード極）
- 1 5 ガス導入狭路
- 1 6 酸化触媒電極用リード
- 2 0 ヒーター
- 2 1 大気導入ダクト
- 2 2 大気基準ダクト
- 2 3 保護層
- 2 4 O₂ダクト
- 3 0, 3 0' 固体電解質
- 3 1 酸化触媒ポンプセル駆動電源
- 3 2 NO_x変換ポンプセル駆動電源
- 3 5 検知室内O₂検知用電位差計
- 3 6 NO_x検知用電位差計
- 3 7 被検ガス中O₂検知用電位差計

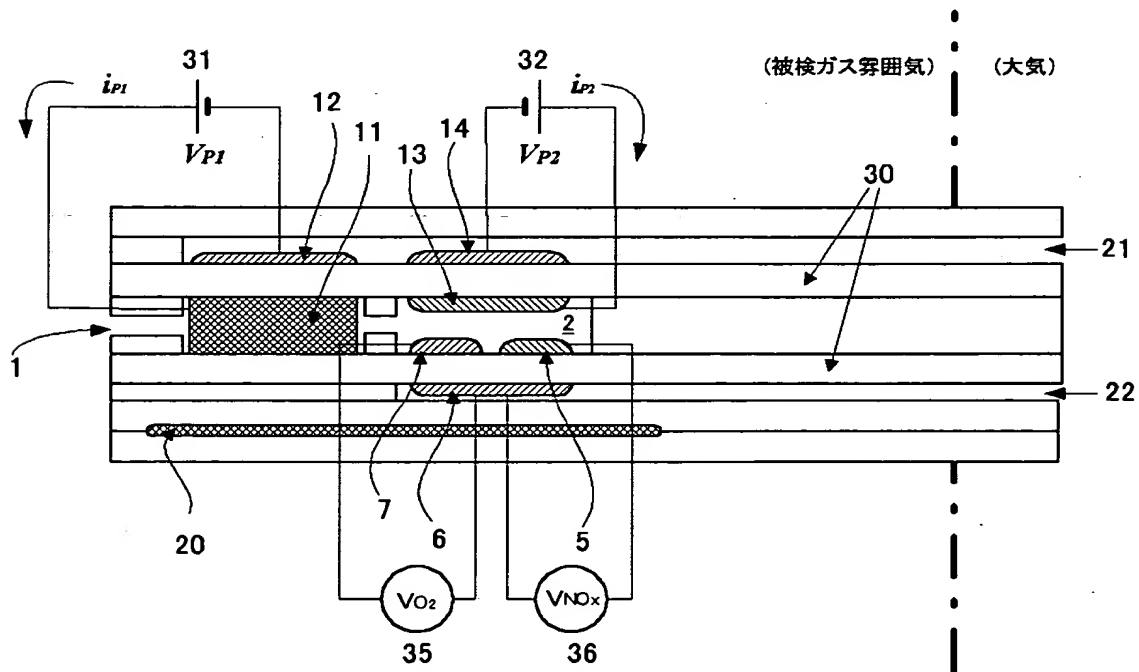
【書類名】

図面

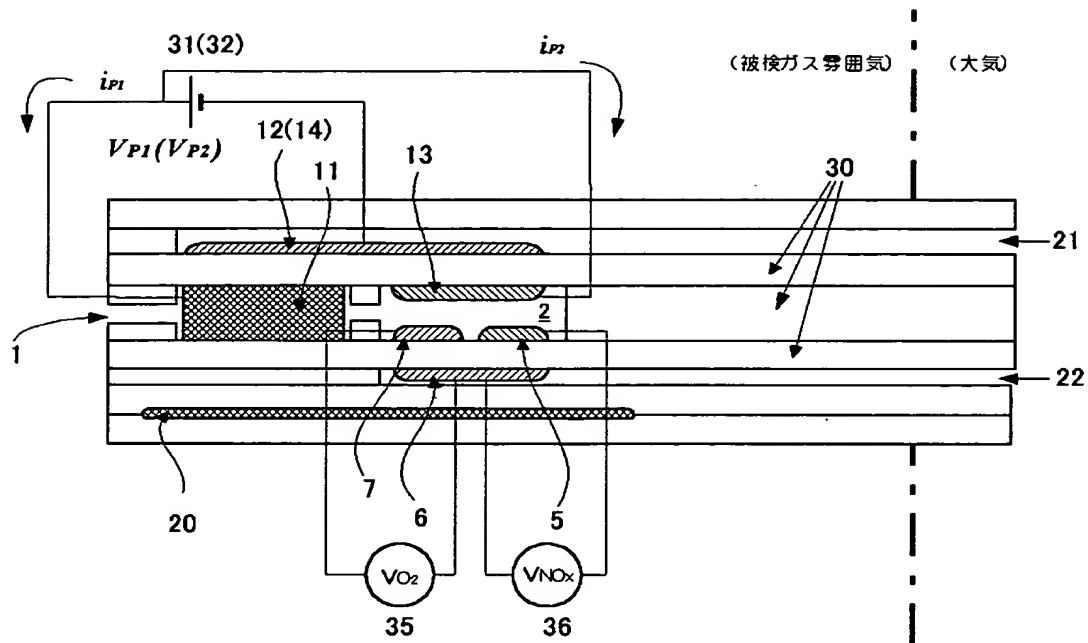
【図 1】



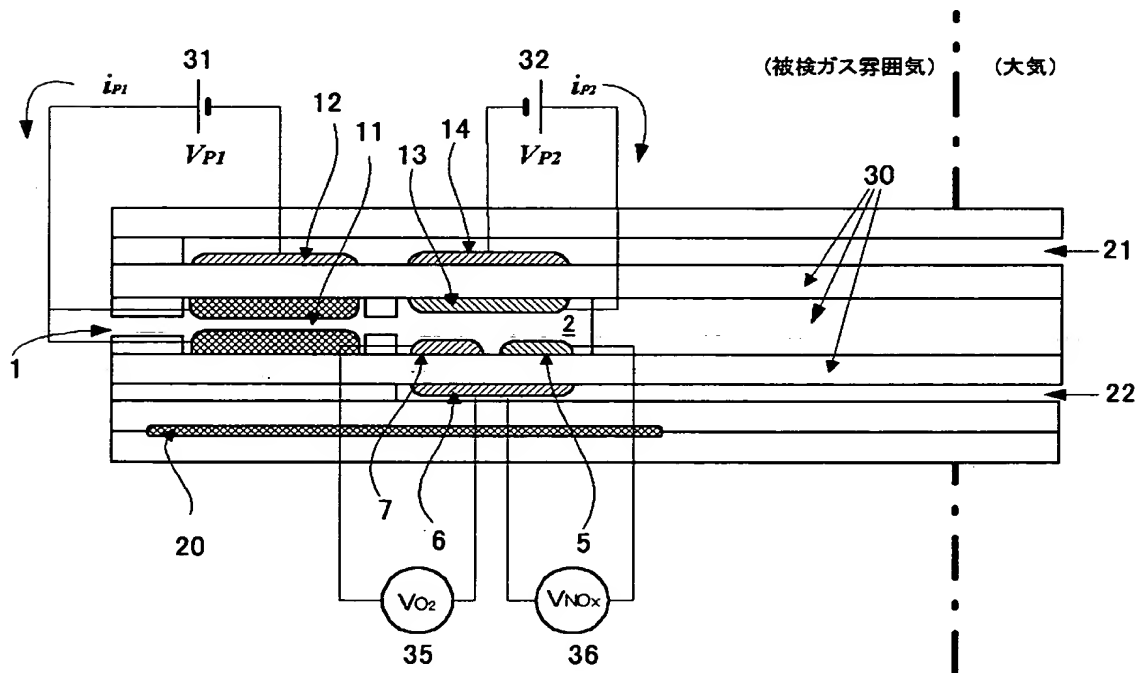
【図 2】



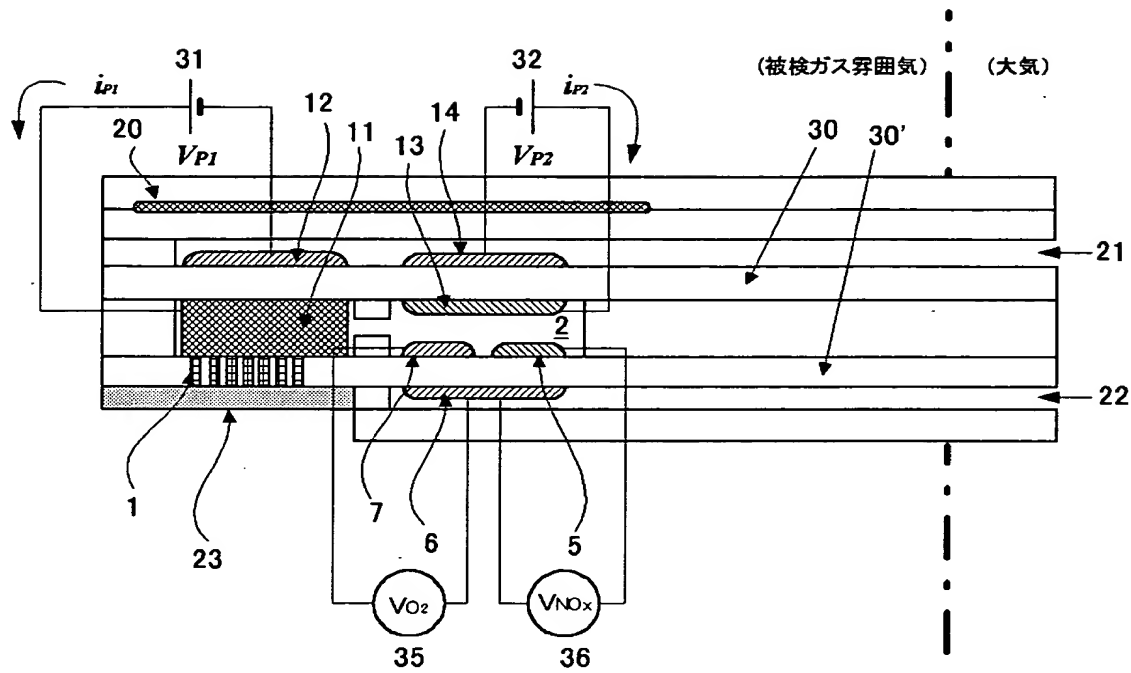
【図 3】



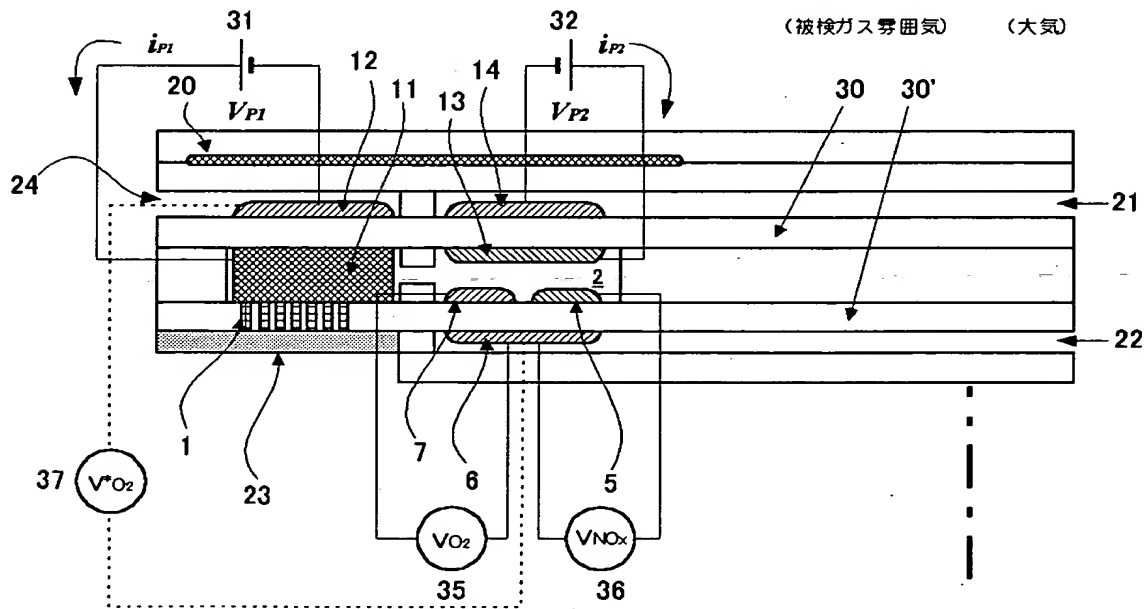
【図 4】



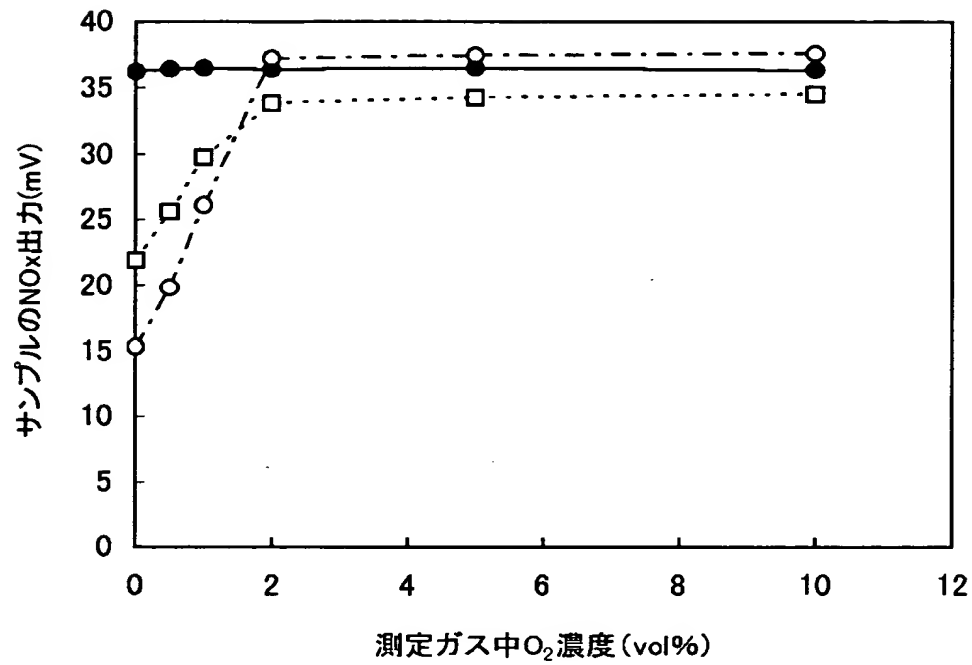
【図 5】



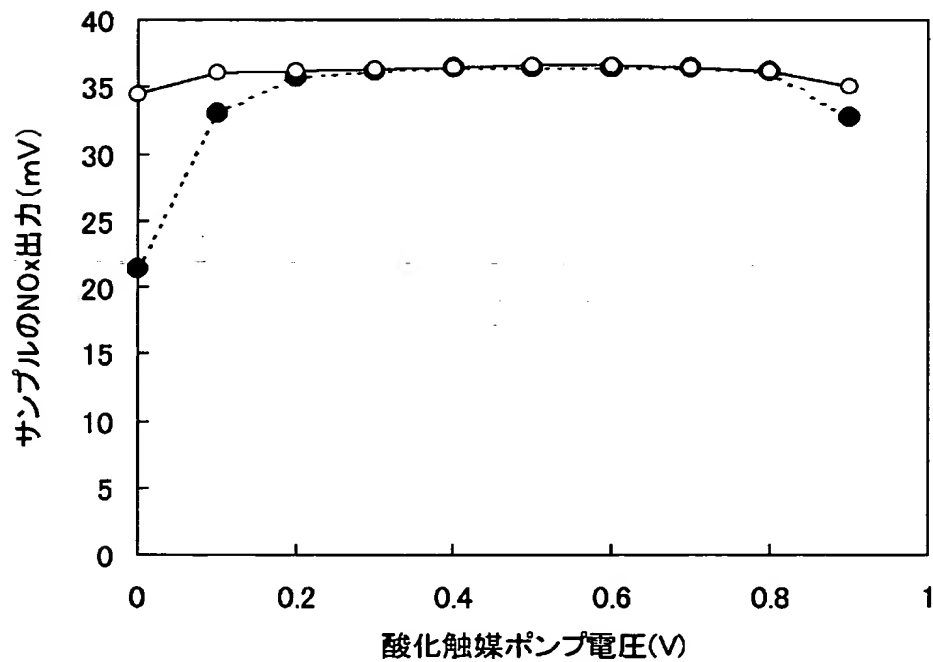
【図 6】



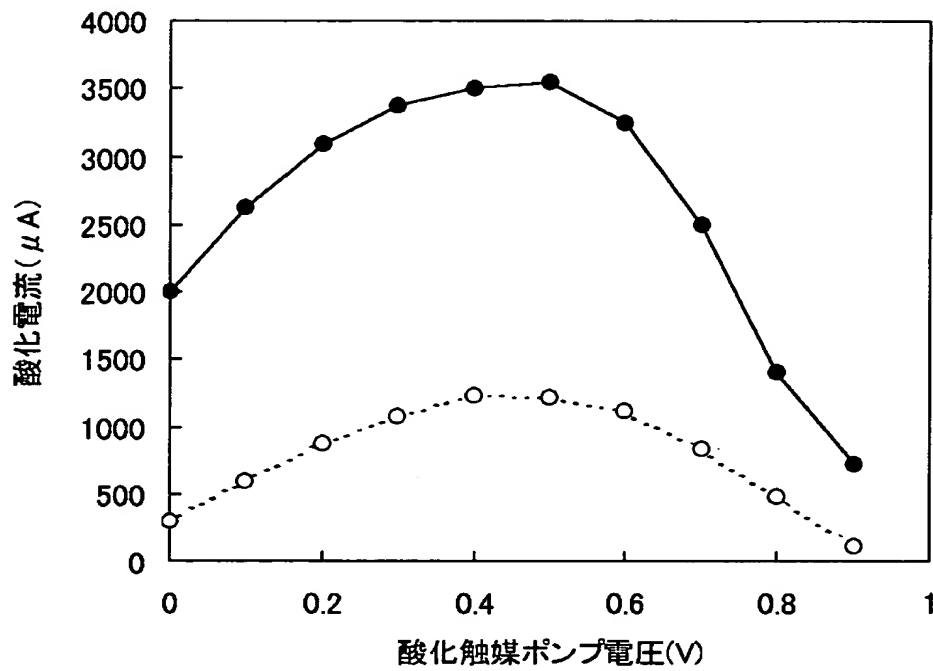
【図 7】



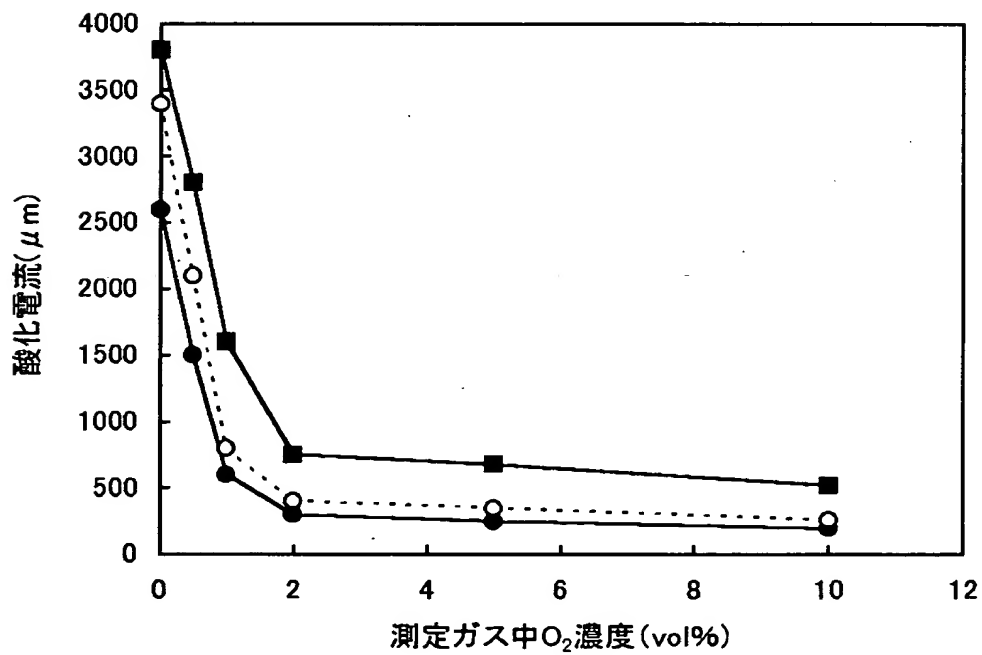
【図 8】



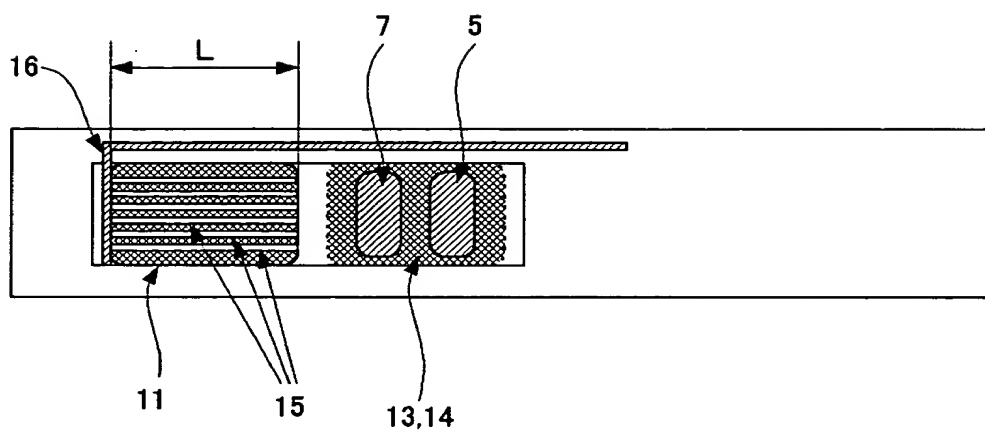
【図 9】



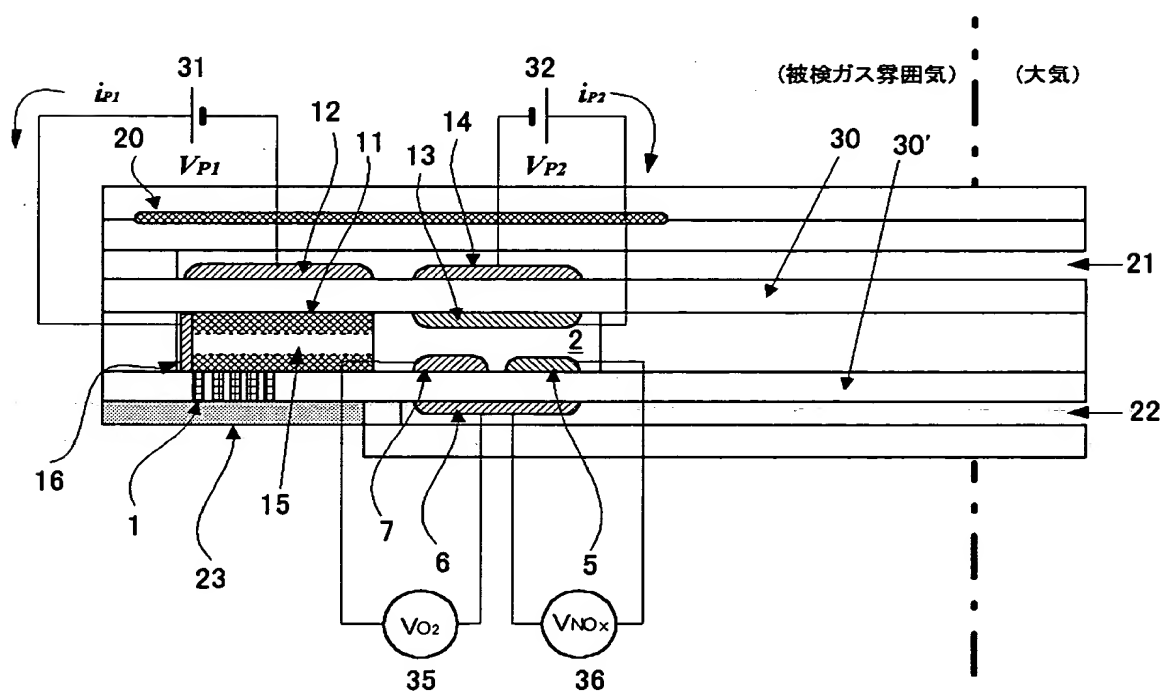
【図 10】



【図 1 1】



【图 1 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被検ガス中に高濃度のHC等の還元性ガスが共存していても総NO_x濃度を正確に測定する。

【解決手段】 ガス処理室(3)内に酸化触媒電極(11)を配し、対極(12)との間に電圧(31)(0.4V)を印加させる。多孔質の触媒電極(11)として好ましくはPt-Pd組成のものを用いる。

【選択図】 図1

特2000-187185

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-187185
受付番号	50000779567
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年 6月23日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 6月22日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000139023]

1. 変更年月日 1990年 9月 1日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区九段北1丁目13番5号
氏 名 株式会社リケン